

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/84544 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G11B 7/00**,  
G03C 1/73, G03F 7/00, G01N 21/63, C09J 133/06, 7/02,  
C08J 3/24, C08F 2/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05055

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Mai 2001 (04.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 21 646.3 4. Mai 2000 (04.05.2000) DE  
101 10 612.2 6. März 2001 (06.03.2001) DE

(DE). **RÖCKEL, Harald** [DE/DE]; Schulstrasse 28,  
67435 Neustadt (DE). **FÜSSL, Rüdiger** [DE/DE]; Neu-  
bergstrasse 30, 67435 Neustadt (DE). **SCHUMACHER,**  
**Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433  
Neustadt (DE). **FINK, Ralf** [DE/DE]; Mainstr. 6, 67117  
Limburgerhof (DE).

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle-Pagenberg-  
Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; Carl-  
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHROF, Wolfgang**  
[DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** UTILIZATION OF BEAM CROSSLINKABLE POLYMER COMPOSITIONS AS DATA RECORDING MEDIUM

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON STRAHLENVERNETZBAREN POLYMER-ZUSAMMENSETZUNGEN ALS DA-  
TEN-AUFZEICHNUNGSMEDIUM

(57) **Abstract:** The invention relates to the utilization of at least one beam crosslinkable, preferably UV-crosslinkable, polymer composition as data recording medium, especially as so-called smart coatings based on said polymer compositions, which in another embodiment contain at least one fluorescence chromophore. The invention also relates to a composite containing at least one carrier and one layer containing a beam crosslinkable polymer composition containing at least one fluorescence chromophore and also, preferably, an additional UV-absorbing layer.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaren, vorzugsweise UV-vernetzbaren, Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, insbesondere als sogenannte Smart Coatings auf der Basis derartiger Polymer-Zusammensetzungen, die in einer weiteren Ausführungsform mindestens ein Fluoreszenzchromophor enthält, sowie einen Verbund, mindestens enthaltend einen Träger und eine Schicht enthaltend eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor, bevorzugt auch eine zusätzliche UV-absorbierende Schicht.



WO 01/84544 A1

---

**Verwendung von strahlenvernetzbaren Polymer-  
Zusammensetzungen als Daten-Aufzeichnungsmedium**

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung mindestens einer strahlenver-  
10 netzbaren, vorzugsweise UV-vernetzbaren, Polymer-Zusammensetzung als Daten-  
Aufzeichnungsmedium, insbesondere als sogenannte Smart Coatings auf der Ba-  
sis derartiger Polymer-Zusammensetzungen.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung minde-  
15 stens einer strahlenvernetzbaren Polymer-Zusammensetzung enthaltend minde-  
stens ein Fluoreszenzchromophor als Daten-Aufzeichnungsmedium, sowie einen  
Verbund. Der Verbund weist einen Träger und eine Schicht, enthaltend minde-  
stens eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung mit mindestens einem  
Fluoreszenzchromophor auf. Der Verbund weist bevorzugt eine zusätzliche UV-  
20 absorbierende Schicht auf.

Durch UV-Licht vernetzbare Polymerisate und ihre Verwendung beispielsweise  
als Klebstoff, z.B. als Schmelzklebstoff, oder als Beschichtungsmittel, wie z.B.  
als Lack, sind bekannt. Hierzu verweisen wir beispielsweise auf die DE-A 24 11  
25 169, EP-A 0 246 848, DE-A 40 37 079 oder die DE-A 3 844 444 sowie die DE-A  
199 35 624, DE-A 100 08 295 und DE-A 199 46 898 (Klebstoffe) und DE-A 198  
36 788, EP-A 0 947 565, EP-A 0 921 168 und DE 198 26 716 (Beschichtungs-  
mittel, Lacke) und den darin zitierten Stand der Technik.

30 Zum Speichern von Daten bzw. als Daten-Aufzeichnungsmedium wurden derarti-  
ge Beschichtungen bislang noch nicht verwendet. Demgemäß macht die vorlie-

- 2 -

gende Erfindung von einer weiteren Eigenschaft derartiger Zusammensetzungen Gebrauch, nämlich daß es gelingt, durch orts aufgelöstes Bestrahlen derartiger UV-vernetzbarer Polymer-Zusammensetzungen diesen eine Information aufzuprägen, die dann nachfolgend mit geeigneten Leseeinrichtungen wieder ausgelesen werden kann.

Eine potentielle Anwendung der Polymer-Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung sind die sogenannten Smart-Coatings. Damit sind Beschichtungen aus der erfindungsgemäß verwendeten Polymer-Zusammensetzung gemeint, die zusätzlich zu ihren typischen, z.B. haftvermittelnden oder Oberflächen schützenden Eigenschaften auslesbare Informationen (Daten) aufweisen. Diese Informationen können digitale Informationen (z.B. Punkt- oder Strichcodes) oder holographischer Natur sein.

Eine bekannte Anwendung auf diesem technischen Gebiet der Informationsspeicherung in Polymeren sind die Smart-Labels auf Basis von Tesafilm, einem Polymerfilm auf Polypropylen-Basis. Bei dieser als „Tesa-ROM“ bezeichneten Anwendung von Tesafilm wird zum Beschreiben des Tesafilms dieser an einzelnen Stellen/Punkten von einem Laser erhitzt und der gestreckte Polypropylen-Film lokal relaxiert. Ab einer bestimmten Temperatur beginnen sich somit die optischen Eigenschaften des Tesafilms zu ändern, es läßt sich also eine Information in den Tesafilm einbringen. Der Tesafilm bleibt durchsichtig, reflektiert jedoch weniger Licht als vorher. Beim Lesen der so gespeicherten Information wird nicht mehr die Wärme, d.h. die Energiedichte des Laserlichts angewendet, sondern die Helligkeit des emittierten Lichts. Da „beschriebener“ Tesafilm weniger Licht als „unbeschriebener“ reflektiert, kann mittels einer lichtempfindlichen Zelle das am Tesafilm reflektierte Laserlicht gelesen und ausgewertet werden. Ein derartiger Tesafilm kann dann auf ein Substrat aufgeklebt werden und so als „Smart-Label“ analog eines Bar-Codes die im Zusammenhang mit dem jeweiligen Substrat benötigten Informationen, also z.B. an welchen Kunden der mit dem Smart-Label versehene Gegenstand geschickt werden soll, beinhalten. Darüber hinaus eignet

- 3 -

sich „Tesa-ROM“ nach Angaben seiner Hersteller auch ganz allgemein als Datenspeicher-Medium analog einer CD.

Smart-Coatings bzw. Daten-Aufzeichnungsmedien auf der Basis der hier in Rede  
5 stehenden radikalisch oder ionisch polymerisierten, strahlenvernetzbaren Polymer-Zusammensetzungen sind bislang noch nicht bekannt.

Darüber hinaus hat das auf Tesafilm basierende Konzept „Tesa-ROM“ den  
Nachteil, daß diese Filme thermisch nicht stabil sind und insbesondere bei höhe-  
10 ren Umgebungstemperaturen die gespeicherte Information verloren geht.

Demgemäß lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Daten-  
Aufzeichnungsmedien zur Verfügung zu stellen, die universell einsetzbar und  
leicht handhabbar bzw. verarbeitbar sein sollten und vorzugsweise eine einfache  
15 Lesbarkeit der gespeicherten Information sicherstellen.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaren Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium.

20 Als Polymer-Zusammensetzungen lassen sich prinzipiell alle strahlenvernetzbaren, vorzugsweise UV-vernetzbaren, radikalisch oder ionisch polymerisierten Polymerisate einsetzen. Insbesondere handelt es sich bei der Polymer-Zusammensetzung, die erfindungsgemäß verwendet wird, um eine Klebstoff- oder Lack-Zusammensetzung, jeweils in Form einer Schmelze, als Lösung oder als  
25 wäßrige Dispersion. Hierzu verweisen wir auf den eingangs zitierten Stand der Technik betreffend Klebstoffe und Beschichtungsmittel bzw. Lacke, deren Inhalt bezüglich der dort beschriebenen Polymer-Zusammensetzungen vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

30

- 4 -

Vorzugsweise enthält die Polymer-Zusammensetzung ferner mindestens eine strahlenaktivierbare Verbindung. Bei dieser Verbindung handelt es sich vorzugsweise um eine ethylenisch ungesättigte strahlenaktivierbare Verbindung, insbesondere eine Verbindung aus der Gruppe der Fotoinitiatoren. Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, insbesondere UV-Licht, bewirkt die strahlenaktivierbare Verbindung eine Vernetzung des Polymeren, vorzugsweise durch eine chemische Propfreaktion des Fotoinitiators mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H-Gruppierung erfolgen.

Die Polymer-Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,5 mol, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,05 mol der strahlungsaktivierbaren Verbindung, bzw. der strahlungsaktivierbaren Molekülgruppe, pro 100 g Polymer.

Bei der strahlungsaktivierbaren Verbindung handelt es sich z.B. um Acetophenon, Benzophenon, Benzoinether, Benzoyldialkylketole oder deren Derivate.

Bevorzugt ist die strahlungsaktivierbare Verbindung bzw. die strahlungsaktivierbare Molekülgruppe an das Polymer gebunden.

Besonders bevorzugt handelt es sich um eine strahlungsaktivierbare Molekülgruppe, die durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebaut ist. Vorzugsweise ist dies eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

Geeignete copolymerisierbare strahlungsaktivierbare Verbindungen sind Fotoinitiatoren wie z.B. Acetophenon, Benzophenon, sowie Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

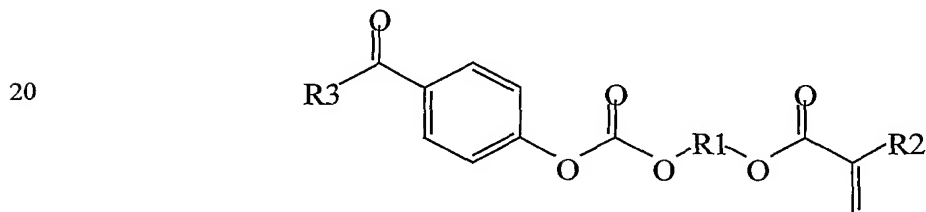
- 5 -

Demgemäß betrifft die Erfindung auch die Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaren Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei als strahlenaktivierbare Verbindung Acetophenon, Benzophenon, ein Derivat des Acetophenons oder Benzophenons oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt wird und vorzugsweise Copolymer-gebunden vorliegt.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

Die Spacergruppe kann z.B. bis 100 C-Atome enthalten.

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in EP-A 346 734, EP-A 377 199 (1. Anspruch), DE-A 4 037 079 (1. Anspruch) und DE-A 3 844 444 (1. Anspruch) beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offenbart. Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche der Formel



25 worin  $R^1$  für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen,  $R^2$  für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und  $R^3$  für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe steht.

- 6 -

$R^1$  steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine  $C_2$ - $C_8$ -Alkylengruppe.

$R^3$  steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

5

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können sogenannte „Dual cure“-Systeme eingesetzt werden, d.h. solche Kombinationen aus Polymer und strahlenaktivierbarer Verbindungen, die mehr als eine strahlenaktivierbare Verbindung umfassen. Denkbar sind beispielsweise eine Kombination  
10 aus einer thermisch vernetzbaren und einer UV-vernetzbaaren Verbindung oder eine Kombination aus einer im sichtbaren Bereich des Lichts vernetzbaren und einer UV-vernetzbaaren Verbindung. So gelingt es mit einer der beiden Verbindungen das Polymerisat „klassisch“ zu vernetzen und mit Hilfe der anderen Verbindung ortsaufgelöst zu vernetzen und so die Polymer-Zusammensetzung mit  
15 einer Information zu versehen.

Das Polymerisat ist vorzugsweise aufgebaut aus radikalisch oder ionisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere), vorzugsweise solchen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

20

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung also die Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaaren Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei die Polymer-Zusammensetzung mindestens ein radikalisch oder ionisch polymerisiertes, strahlenvernetzbares Polymerisat umfaßt,  
25 das aus Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe gebildet wurde.

Vorzugsweise besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80  
30 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, das sind vorzugsweise Monomere mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

- 7 -

Damit betrifft die Erfindung auch die Verwendung mindestens einer strahlenvernetzba-  
ren Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei  
das radikalisch oder ionisch polymerisierte, strahlenvernetzba-  
re Polymerisat zu-  
mindestens 50 Gew.-% Einheiten umfasst, die ausgehend von mindestens einem  
5 Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe gebildet wur-  
den.

Die Hauptmonomere sind ausgewählt aus der Gruppe der  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch  
ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylaten, Butadien,  
10 Vinylester und Allylester der  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylcarbonsäuren, Vinylaromaten mit bis  
zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyle-  
thern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwas-  
serstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen  
dieser Monomere.

15 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, wie  
Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-  
Ethylhexylacrylat.

20 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stea-  
rat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat.

25 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol alpha- und p-  
methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugswei-  
se Styrol in Betracht. Beispielsweise für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylni-  
tril.

30 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch  
ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.



- 8 -

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether oder 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkohole.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

10

Ganz besonderes bevorzugt sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

15 Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

20 Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykol-mono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

25

Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z.B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z.B. die Haftung auf Substraten verbessern.

30

Insbesondere wird in der Polymer-Zusammensetzung ein Polymerisat verwendet, das aus 50 bis 99,95 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und 0,05 bis 50 Gew.-% einer strahlenaktivierbaren Verbindung, vorzugsweise 50 bis 99,95 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylat und 0,05 bis 50 Gew.-% eines Benzophenon- oder Acetophenonderivats gebildet wird.

Demgemäß betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung mindestens einer Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei das Polymerisat aus 50 bis 99,95 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und 0,05 bis 50 Gew.-% einer strahlenaktivierbaren Verbindung, bevorzugt Copolymer-gebunden, gebildet wurde.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung mindestens einer Polymer-Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor als Daten-Aufzeichnungsmedium.

Erfindungsgemäß kann die Polymer-Zusammensetzung 0,05 bis 5 Gew.-% Fluoreszenzchromophor bezogen auf die gesamte Polymer-Zusammensetzung, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten.

Bei dem Fluoreszenzchromophor handelt es sich z.B. um Coumarin, (Bis)stilben, Perylen, Phenanthridin, Fluoren, ein Derivat des Coumarin, (Bis)stilben, Perylen, Phenanthridin oder des Fluoren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch Gemische aus zwei oder mehr Fluoreszenzchromophoren eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Fluoreszenzchromophor an das Polymer gebunden. Der Einbau in das Polymer kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung zum Beispiel durch Reaktion einer reaktiven Gruppe des Fluoreszenzchromophors, beispielsweise einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, erfolgen.

- 10 -

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den fluoreszierenden Molekülteil gebunden sein oder ein Teil des fluoreszierenden Molekülteils sein. Es ist jedoch ebenso möglich, daß sich zwischen dem fluoreszierenden Molekülteil und ethylenisch ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter) befindet.

5 Die Spacergruppe kann z.B. bis 100 C-Atome enthalten, bevorzugt ist die Spacergruppe eine Alkylgruppe.

Durch die Verwendung eines eingemischten oder einpolymerisierten Fluoreszenzchromophors nimmt dieser an der strahlungsinduzierten, insbesondere UV-induzierten, Vernetzungsreaktion teil. Hierdurch wird an den belichteten Stellen die Fluoreszenz effektiv unterdrückt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung tritt bevorzugt eine synergistische Wirkung auf, das heißt, ein gezieltes Belichten des Fotoinitiators, und damit die Absorption der Strahlung durch den Fotoinitiator, führt zu einer effizienten Quenchung des Fluoreszenzchromophors. Ein makro-

10 induzierten, Vernetzungsreaktion teil. Hierdurch wird an den belichteten Stellen die Fluoreszenz effektiv unterdrückt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung tritt bevorzugt eine synergistische Wirkung auf, das heißt, ein gezieltes Belichten des Fotoinitiators, und damit die Absorption der Strahlung durch den Fotoinitiator, führt zu einer effizienten Quenchung des Fluoreszenzchromophors. Ein makro-

15 skopisch unterschiedlicher Vernetzungsgrad und damit unterschiedlich starke Fluoreszenz in einer solchen Polymerschicht kann beispielsweise mittels Maskentechnik erzeugt werden.

Insbesondere wird in der Polymer-Zusammensetzung ein Polymerisat verwendet, das aus 50 bis 99,90 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, 0,05 bis 45 Gew.-% einer strahlenaktivierbaren Verbindung, bevorzugt Copolymer-gebunden, und 0,05 bis 5 Gew.-% eines Fluoreszenzchromophors, bevorzugt Copolymer-gebunden, vorzugsweise 50 bis 99,90 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylat, 0,05 bis 45 Gew.-% eines Benzophenon- oder Acetophenonderivats und 0,05 bis 5 Gew.-% eines Bisstilbenderivats gebildet wird,

20 das aus 50 bis 99,90 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, 0,05 bis 45 Gew.-% einer strahlenaktivierbaren Verbindung, bevorzugt Copolymer-gebunden, und 0,05 bis 5 Gew.-% eines Fluoreszenzchromophors, bevorzugt Copolymer-gebunden, vorzugsweise 50 bis 99,90 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylat, 0,05 bis 45 Gew.-% eines Benzophenon- oder Acetophenonderivats und 0,05 bis 5 Gew.-% eines Bisstilbenderivats gebildet wird,

25 wobei die Gesamtmenge an Monomer, strahlungsaktivierbarer Verbindung und Fluoreszenzchromophor 100% ergibt.

Die Polymer-Zusammensetzung hat vorzugsweise einen K-Wert von > 10, vorzugsweise 30 bis 100 und insbesondere 30 bis 80, jeweils gemessen im Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, 21 °C).

30

Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität des Polymerisats.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt im allgemeinen bei unter 200 °C, vorzugsweise bei -60 °C bis < 200 °C, weiter bevorzugt bei -50 bis +150 °C, besonders bevorzugt bei -45 bis +120 °C und ganz besonders bevorzugt bei -40 bis +100 °C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. „midpoint temperature“) bestimmen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei man bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert. Vorzugsweise werden die Copolymerisate durch Polymerisation der Monomeren in Lösungsmitteln, insbesondere in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 60 bis 120°C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120°C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon und Ester, beispielsweise Essigsäureethylester sowie Gemische, die Isopropanol und/oder Isobutanol in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspolymerisation beispielsweise Azoverbindungen, Ketonperoxide und Alkylperoxide in Betracht.

5 Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150°C arbeitet. Die Polymerisate können dann in lösungsmittelfreiem Zustand, d.h. als Schmelzen, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die neuen UV-vernetzba-  
10 ren Polymerisate durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels, herzustellen, wobei man chargenweise oder auch kontinuierlich, z. B. nach den Angaben der US 4 042 768, arbeiten kann.

Die in der erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzung verwendeten Polymere sind vorzugsweise lösungsmittelfrei. Ein Restgehalt an Lösungsmitteln, z.B.  
15 organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser, kann jedoch unter 10 Gew. -Teilen, insbesondere unter 5 Gew. -Teilen, besonders bevorzugt unter 2 Gew. -Teilen, ganz besonders bevorzugt unter 1 Gew. -Teil Lösungsmittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer betragen.

20 Bezüglich weiterer Details für die Polymerisation der hier in Rede stehenden Polymerisate wird auf die DE 19935624.6 (Emulsionspolymerisation) und die DE 10008295.5 sowie die DE 19946898.2, den jeweils darin zitierten Stand der Technik sowie allgemeine Lehrbücher für radikalische Polymerisationen verwiesen, deren Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch  
25 Bezugnahme aufgenommen wird.

Bezüglich der ebenfalls in Abhängigkeit von den Monomeren verwendbaren ionischen Polymerisation wird ebenfalls auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen.

Die Polymer-Zusammensetzung kann als Schmelze, als Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder als wäßrige Dispersion vorliegen und in dieser Form verwendet werden.

- 5 Vorzugsweise werden die Polymer-Zusammensetzungen als Schmelze, d.h. im wesentlichen lösungsmittelfrei (Lösungsmittelgehalt vorzugsweise kleiner 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat), verwendet.

- 10 Die Polymer-Zusammensetzung kann, vorzugsweise aus der Schmelze, nach üblichen Verfahren, z.B. Streichen, Walzen, Gießen, Rakeln und Extrusion auf Träger aufgetragen werden. Im Falle der Lösung oder wäßrigen Dispersion wird das Lösungsmittel oder Wasser entfernt, im allgemeinen durch Trocknung.

- 15 Zur Erhöhung der Fließfähigkeit der Polymer-Zusammensetzung kann die Temperatur derselben beim Auftragen als Schmelze 10 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 150, besonders bevorzugt 100 bis 150°C betragen.

- Bevorzugte Schichtdicken sind z.B. 2 bis 200 µm, besonders bevorzugt 5 bis 150 µm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 100 µm.

20

Als Träger in Betracht kommen z.B. Etiketten aus Papier oder Kunststoff, z.B. Polyester, Polyolefine oder PVC, sowie Klebebänder oder Folien aus vorstehenden Kunststoffen.

- 25 Insbesondere zu nennen sind: Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat, Zellglas, mit Metall, z.B. Aluminium, beschichtete (bedampfte) Polymerfolie oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere solche aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z.B. mit Druckfarben bedruckt sein. Darüber hin-
- 30 aus können auch metallische Oberflächen, insbesondere Aluminium, Eisen, Stahl oder Chrom beschichtet werden.

Danach werden die Polymer-Zusammensetzungen mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht bestrahlt.

Im allgemeinen werden die beschichteten Träger dazu auf ein Transportband gelegt und das Transportband an einer gerichteten, hochenergetischen Strahlungsquelle, z.B. einem Laser, vorbeigeführt. Dabei wird ggf. zunächst die Polymer-Zusammensetzung thermisch oder mittels energiereicher, ortsunspezifisch eingestrahelter Energie vernetzt. Um Informationen aufzubringen erfolgt anschließend eine lokale Vernetzung mittels einer gerichteten Strahlungsquelle, z.B. einem UV-Laser. Bei dieser Vorgehensweise können vorteilhaft entweder die vorstehend bereits beschriebenen „Dual Cure“-Systeme mit verschiedenen Arten von strahlungsaktivierbaren Verbindungen eingesetzt werden. Dabei kann wie folgt vorgegangen werden:

Zunächst wird im sichtbaren Wellenlängenbereich (ungerichtet) eingestrahlt und anschließend wird gerichtet mit UV-Licht eingestrahlt, oder umgekehrt; Zunächst wird thermisch (ungerichtet) vernetzt und anschließend wird gerichtet mit UV-Licht eingestrahlt.

Eine weitere Variante unter Verwendung von einer Art an strahlungsaktivierbaren Verbindungen liegt darin, zunächst mit einer Strahlendosis, die zu gering ist, um alle potentiellen die Vernetzung bedingenden Gruppen zu aktivieren, ungerichtet zu vernetzen (Vorvernetzung) und anschließend gerichtet zum Einbringen von Informationen nochmals zu bestrahlen.

Der Vernetzungsgrad bzw. der Informationseintrag in die Polymer-Zusammensetzung hängt von der Dauer und Intensität (Dosis) der Bestrahlung ab.

Vorzugsweise beträgt die Strahlungsenergie (UV-Dosis) insgesamt 100 bis 2000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlte Fläche.

Selbstverständlich kann sich auch die Polymer-Zusammensetzung als haftvermittelnde Schicht zwischen zwei Trägern, vorzugsweise zwischen zwei Trägern der oben genannten Art, befinden und anschließend zum Einbringen von Informationen einer Bestrahlung mit UV-Licht, insbesondere Laser-Licht unterzogen werden. Dabei sind die hier in Rede stehenden Polymer-Zusammensetzungen im allgemeinen aktivierbar in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm, vorzugsweise 200 bis 500 nm und insbesondere 230 bis 400 nm. Die Einschreibtiefe kann dabei in weiten Bereichen frei gewählt werden und beträgt typischerweise 5 bis 100 Mikrometer. Die Auflösung einer derartigen Bestrahlung ist im allgemeinen besser als 10 Mikrometer.

Durch die Laser-Bestrahlung, z.B. mittels zwei interferierender UV-Laser wird ein permanentes, orts aufgelöstes „Vernetzungsmuster“ in die schichtförmig aufgetragene Polymerzusammensetzung eingeschrieben und kann dann durch entsprechende Vorrichtungen ausgelesen werden. Dies geschieht vorzugsweise spektroskopisch, weiter bevorzugt mittels IR- (Absorptionsspektrum) oder Raman-Spektroskopie (Reflektionsspektrum), vorzugsweise konfokaler Raman-Spektroskopie oder durch Bestimmung des Brechungsindex-Unterschieds zwischen Bereichen mit und ohne Information orts aufgelöst, d.h. über die Fläche hinweg, über das Tiefenprofil hinweg oder über Fläche und Tiefenprofil hinweg ausgelesen. Darüber hinaus unterscheiden sich belichtete und unbelichtete Bereiche hinsichtlich ihrer Lumineszenz. Bevorzugt zeigen belichtete Bereiche eine, im Gegensatz zu vernetzten Bereichen, ausgeprägte Lumineszenz. Besonders bevorzugt ist eine Lumineszenz im Bereich von 400 – 600 nm bei Anregungswellenlängen von 200 bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 400 nm. Damit ist ein Auslesen der Information durch die Anregung mit einer Lichtquelle mit einem bevorzugten Emissionsbereich von 200 – 500 nm, ganz besonders bevorzugt von 300-400 nm möglich. Es eignen sich damit alle Lichtquellen mit entsprechend geeignetem Emissionsspektrum, besonders bevorzugt UV-Quecksilberlampen und Laser. So ist es auch möglich mittels z.B. 2-Photonen Fluoreszenzspektroskopie, z.B. bei den nachfolgend noch beschriebenen mehrla-



gigen Beschichtungen in den verschiedenen Lagen der Beschichtung verschiedene Informationen, die wiederum für unterschiedliche Empfänger bestimmt sind, auszulesen.

- 5 Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform damit die Verwendung mindestens einer Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei die Polymer-Zusammensetzung auf einen Träger, insbesondere auf Etiketten, Klebebänder, Folien (Smart Labels), lackierten oder metallischen Oberflächen (Smart Coatings) aufgetragen wird, anschließend durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung, insbesondere UV-Licht, orts aufgelöst ein Vernetzungsmuster in  
10 die Beschichtung eingebracht wird und abschließend dieses Vernetzungsmuster ausgelesen wird.

- Insbesondere wird das Polymerisat aus der Schmelze, als Lösung oder wäßrige  
15 Dispersion auf den Träger aufgetragen, im Falle der Lösung oder wäßrigen Dispersion wird das Lösungsmittel oder das Wasser entfernt, das Polymerisat wird anschließend durch energiereiche Strahlung, insbesondere UV-Licht, orts aufgelöst bestrahlt und damit wird orts aufgelöst eine Information in das Polymerisat eingebracht und diese Information dann ausgelesen.

- 20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, daß sich belichtete und unbelichtete Bereiche hinsichtlich der Fluoreszenzintensität unterscheiden. In diesem Fall wird die Information bevorzugt anhand der lokalen Änderung der Fluoreszenzintensität ausgelesen.

- 25 Die Erfindung betrifft also auch die Verwendung mindestens einer Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei das Auslesen durch Analyse der lokalen Brechungsindex-Änderung oder der Änderung der lokalen Infrarot-Absorptions- oder Raman-Reflektionsspektren oder aber der lokalen Änderung der Fluoreszenz durchgeführt wird.  
30

- Dabei existieren keine besonderen Anforderungen an die zu verwendenden Bestrahlungs- bzw. Ausleseeinrichtungen, außer das die Einrichtung zur Bestrahlung ausreichend Energie in einer Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liefern muß, die auf den in der Polymer-Zusammensetzung verwendeten Fotoinitiator (für Bestrahlung und Auslesen) oder Fluoreszenzchromophor (nur für das Auslesen der Information) abgestimmt ist, d.h. in der Lage ist, diesen zu aktivieren. Der beispielsweise verwendete Laser muß also nicht durchstimmbar sein. Es ist ausreichend, wenn er Licht der „richtigen“, d.h. auf den Fotoinitiator (für Bestrahlung und Auslesen) oder Fluoreszenzchromophor (nur für das Auslesen der Information) abgestimmten, Wellenlänge in der benötigten Menge liefert. Entsprechendes gilt auch für die Ausleseeinrichtung, d.h. auch diese muß die entsprechenden gelieferten Signale in Abhängigkeit vom verwendeten Polymerisat bzw. Fotoinitiator oder Fluoreszenzchromophor auswerten können.
- Um die Langzeitstabilität des Daten-Aufzeichnungsmediums zu gewährleisten, muß die Schicht, die die Polymer-Zusammensetzung mit strahlungsaktiven Verbindungen enthält, geschützt werden. Dies kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise durch eine zusätzliche UV-absorbierende Schicht erfolgen.
- Unter einer UV-absorbierenden Schicht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Schicht verstanden, die Licht mit einer Wellenlänge <500 nm, insbesondere <450nm, besonders bevorzugt <400nm absorbiert.
- In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere bei der Verwendung von Fluoreszenzchromophoren, betrifft die Erfindung demgemäß die Verwendung einer Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium, wobei die Polymer-Zusammensetzung auf einen Träger aufgetragen wird, anschließend durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung, insbesondere UV-Licht, ortsaufgelöst ein Vernetzungsmuster in die Beschichtung eingebracht wird, anschließend

- 18 -

eine zusätzliche UV-absorbierende Schicht aufgetragen wird und abschließend das Vernetzungsmuster ausgelesen wird.

Insbesondere enthält die UV-absorbierende Schicht einen UV-Stabilisator, das  
5 heißt eine Substanz, die Licht der entsprechenden Wellenlänge absorbiert.

Als UV-Stabilisatoren eignen sich beispielsweise Verbindungen der folgenden Substanzklassen: Benzophenone, Benzotriazole und HALS-Verbindungen. Insbesondere sind zu nennen: Lowilite<sup>®</sup> 20, Lowilite<sup>®</sup> 20-S, Lowilite<sup>®</sup> 22, Lowilite<sup>®</sup> 24, Lowilite<sup>®</sup> 26, Lowilite<sup>®</sup> 27, Lowilite<sup>®</sup> 55, Lowilite<sup>®</sup> 76, Lowilite<sup>®</sup> 77, Lowilite<sup>®</sup> 63, Uvasil<sup>®</sup> 299 LM, Uvasil<sup>®</sup> 299 HM, Uvasil<sup>®</sup> 2000 LM, Uvasil<sup>®</sup> 2000 HM, Chimassorb<sup>®</sup> 81, Chimassorb<sup>®</sup> 119, Chimassorb<sup>®</sup> 944, Tinuvin<sup>®</sup> 123, Tinuvin<sup>®</sup> 144, Tinuvin<sup>®</sup> 213, Tinuvin<sup>®</sup> 234, Tinuvin<sup>®</sup> 312, Tinuvin<sup>®</sup> 320, Tinuvin<sup>®</sup> 326, Tinuvin<sup>®</sup> 327, Tinuvin<sup>®</sup> 328, Tinuvin<sup>®</sup> 329, Tinuvin<sup>®</sup> 350, Tinuvin<sup>®</sup> 360, Tinuvin<sup>®</sup> 571, Tinuvin<sup>®</sup> 622, Tinuvin<sup>®</sup> 765, Tinuvin<sup>®</sup> 770, Tinuvin<sup>®</sup> 1577, Tinuvin<sup>®</sup> P, Uvitex<sup>®</sup> OB, Uvitex<sup>®</sup> FP.  
15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch Gemische aus zwei oder mehr UV-Stabilisatoren verwendet werden.

20

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Acetophenon, Benzophenon, Derivaten des Acetophenons oder Benzophenons oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon in der UV-absorbierenden Schicht.

25 Die verwendeten UV-Absorber absorbieren Licht mit einer Wellenlänge <500 nm, insbesondere <450nm, besonders bevorzugt <400nm. Dies führt zu einer wirksamen Abschirmung der Schicht enthaltend die Polymer-Zusammensetzung vor UV-Licht.

30 Die UV-absorbierende Schicht kann erfindungsgemäß als Folie, insbesondere als Kunststofffolie, oder als nasse Lackformulierung aufgetragen werden. Besonders

bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Folien, beispielsweise Polyethylenterephthalat(PET)-Folien, Polycarbonat(PC)-Folien und Polyvinylchlorid(PVC)-Folien.

- 5 Durch das oben zitierte Verfahren können also in herkömmliche Beschichtungs-Zusammensetzungen, wie z.B. UV-vernetzbare Lacke oder Klebstoffschichten digitale Informationen, ähnlich einer CD-ROM permanent gespeichert werden. Eine mögliche Anwendung wäre dann ein sogenanntes „Smart-Coating“, in dem beispielsweise ein Label bis hin zu Produktinformationen für den Kunden un-
- 10 sichtlich eingeschrieben werden können, wie dies heute mit den allgemein bekannten „Bar-Codes“ (dort allerdings für den Kunden/Anwender als solcher erkennbar) geschieht. Denkbar sind insbesondere Autolacke, hierbei insbesondere die Klarlacke auf der Oberfläche (Clearcoats, Topcoats), die durch die oben skizzierte Behandlung mit (einer) Information(en) versehen wurden. Darüber hinaus
- 15 sind Anwendungen im Rahmen der Produktsicherheit (Fraud Protection), des Fälschungsschutzes für Kreditkarten und Ausweisen und in Kanbansystemen denkbar.

- Selbstverständlich können auch mehrere Schichten der erfindungsgemäß verwendeten Polymer-Zusammensetzung auf ein beliebig frei wählbares Substrat aufgebracht werden, in dem beispielsweise eine erste Schicht gegossen und anschließend UV bestrahlt wird und anschließend weitere Schichten zunächst durch Gießen aufgebracht und anschließend entsprechend bestrahlt werden. Durch ein derartiges Vorgehen das Aufbringen von sehr unterschiedlichen, insbesondere auch
- 20 an unterschiedlichen Orten bzw. von verschiedenen Personen auswertbaren Informationen möglich, indem man beispielsweise den entsprechenden Personen nur die Geräte mit der Konfiguration zur Verfügung stellt, die benötigt werden, um die speziellen, nur für diese Personen zugänglichen Informationen tatsächlich zu liefern. Dies kann in einfacher Weise durch eine entsprechende Anpassung der
- 25 Auslese-Vorrichtung bezüglich der für sie erreichbaren Eindringtiefe erreicht werden.
- 30

- 20 -

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbund, mindestens aufweisend einen Träger und eine Schicht enthaltend mindestens eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor.

5

Der Träger kann beispielsweise aus Kunststoff, Metall, Glas oder Keramik bestehen. Insbesondere werden als Träger Kunststofffolien, bevorzugt UV-transparent Folien, wie beispielsweise Polyester- oder Polyamidfolien, Polyethylenfolie und Polypropylenfolien verwendet. Durch die Verwendung flexibler Träger wird die  
10 Verwendung des Verbundes insbesondere auf gewölbten Oberflächen ermöglicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Verbund zusätzlich eine UV-absorbierende Schicht auf, wobei sich die Schicht enthaltend mindestens eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor zwischen dem Träger und der UV-absorbierenden Schicht befindet.  
15

Insbesondere betrifft die Erfindung einen Verbund, wobei die UV-absorbierende Schicht Acetophenon, Benzophenon, ein Derivat des Acetophenons oder Benzophenons oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.  
20

Im Rahmen der Erfindung kann dabei ein UV-transparenter Träger, das heißt transparent bei einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm, bevorzugt von 250 bis 360, besonders bevorzugt von 250 bis 340, verwendet werden, so daß ein Bestrahlen der Schicht enthaltend mindestens eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor zum aufbringen der Information von der Seite des Trägers erfolgen kann, und diese Seite anschließend beispielsweise durch Verkleben mit einem nicht-UV-transparenten Substrat kaschiert wird.  
25

30

- 21 -

Erfindungsgemäß ist es jedoch ebenso möglich, daß die Schicht enthaltend mindestens eine strahlenvernetzbares Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor auf einen nicht-UV-transparenten Träger aufgebracht wird, anschließend bestrahlt wird und erst nach dem Aufbringen der Information durch die Bestrahlung die UV-absorbierende Schicht aufgetragen wird.

Die Erfindung wird nachfolgend noch anhand von Beispielen näher erläutert.

## 10 Beispiele

### Polymer-Zusammensetzung ohne Fluoreszenzchromophor

Eine Polymerschicht ( $50\text{g/m}^2$ ) bestehend aus einem Copolymer aus 60 Gew.-% Methylmethacrylat und 40 Gew.-% Acryloxybenzophenon (K-Wert 50 (1%ige Lösung in THF, 21 °C) wurde mittels eines Rakels aus der Schmelze bei einer Temperatur von 160 °C auf eine Glasoberfläche aufgetragen und mittels zweier sich überlagernder Laserstrahlen einer Wellenlänge von 300 nm eine orts aufgelöste Vernetzung induziert und mittels konfokaler Ramanspektroskopie im Wellenlängenbereich von 1000 bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  ausgelesen. Hierbei gelang eine Ortsauflösung von ca.  $\pm 2,5$  Mikrometer, wobei das orts aufgelöste Carbonylsignal im Ramanspektrum des Acryloxybenzophenons als „Sonde“ verwendet wurde.

Die vernetzten Bereiche zeigen darüber hinaus in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad einen unterschiedlichen Brechungsindex.

Abbildung 1 zeigt den Brechungsindex  $[n_{D25}]$  (aufgetragen auf der y-Achse) in Abhängigkeit von der UV-Dosis  $[\text{mJ/cm}^2]$  (aufgetragen auf der x-Achse). Es zeigt sich, daß die Probe in Abhängigkeit von der UV-Dosis und damit vom Vernetzungsgrad einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweist.

Polymer-Zusammensetzung mit Fluoreszenzchromophor

Eine Polymerschicht (ca. 50 g/m<sup>2</sup>) bestehend aus einem Copolymer aus 50% MMA, 40% BA, 9,5% Photoinitiator und 0,5% eingemischtem Dicyanostilben  
5 wurde auf einen dünnen Glasobjektträger beschichtet und mit einer UV-  
undurchlässigen Folie kaschiert. Mittels einer Maske und einer UV-Quelle wurde  
dann ein Schriftzug von Seiten des Objektträgers eingeschrieben.

Es wurde ein Label erhalten, wobei die eingeschriebene Information bei Anregung  
10 mit einer Lichtquelle durch eine lokal unterschiedliche Fluoreszenzintensität aus-  
gelesen werden konnte. Der Schriftzug war an gewöhnlichem Tageslicht nicht zu  
erkennen. Erst eine UV-Lichtquelle, die hinsichtlich ihrer Emissionswellenlänge  
auf die Absorption des nicht belichteten Chromophors abgestimmt ist (ca.  
400nm), machte den Schriftzug sichtbar.

**Patentansprüche**

1. Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaren Polymer-  
5 Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Polymer-Zusammensetzung eine Klebstoff- oder Lack-Zusammensetzung ist.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymer-Zusammensetzung mindestens ein radikalisch oder ionisch polymerisiertes, strahlenvernetzbares Polymerisat umfaßt, das aus Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe gebildet wurde.
- 15 4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das radikalisch oder ionisch polymerisierte, strahlenvernetzbare Polymerisat zumindestens 50 Gew.-% Einheiten umfaßt, die ausgehend von mindestens einem Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe gebildet wurden.
- 20 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 4, wobei das Polymerisat aus 50 bis 99,95 Gew.-% Monomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und 0,05 bis 50 Gew.-% einer strahlenaktivierbaren Verbindung, bevorzugt Copolymer-gebunden, gebildet wurde.
- 25 6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die strahlenaktivierbare Verbindung Acetophenon, Benzophenon, ein Derivat des Acetophenons oder Benzophenons oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und vorzugsweise Copolymer-gebunden vorliegt.



- 24 -

7. Verwendung mindestens einer strahlenvernetzbaren Polymer-Zusammensetzung als Daten-Aufzeichnungsmedium nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei das Fluoreszenzchromophore Coumarin, (Bis)stilben, Perylen, Phenanthridin, Fluoren, ein Derivat des Coumarin, (Bis)stilben, Perylen, Phenanthridin oder des Fluoren oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und vorzugsweise Copolymergebunden vorliegt.
- 10 9. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Polymer-Zusammensetzung auf einen Träger, insbesondere auf Etiketten, Klebblätter, Folien (Smart Labels), lackierten oder metallischen Oberflächen (Smart Coatings) aufgetragen wird, anschließend durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung, insbesondere UV-Licht, orts aufgelöst ein Vernetzungsmuster in die Beschichtung eingebracht wird und abschließend dieses Vernetzungsmuster ausgelesen wird.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei nach dem Bestrahlen der Beschichtung eine UV-absorbierende Schicht aufgetragen wird.
- 20 11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslesen durch Analyse der lokalen Brechungsindex-Änderung oder der Änderung der lokalen Infrarot-Absorptions- oder Raman-Reflektionsspektren oder aber der lokalen Änderung der Fluoreszenz durchgeführt wird.
- 25 12. Verbund, mindestens aufweisend einen Träger und eine Schicht enthaltend mindestens eine strahlenvernetzbare Polymer-Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Fluoreszenzchromophor gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8.
- 30

- 25 -

13. Verbund nach Anspruch 12, wobei der Träger eine UV-transparente Folie ist.
- 5 14. Verbund nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei der Verbund zusätzlich mindestens eine UV-absorbierende Schicht aufweist.

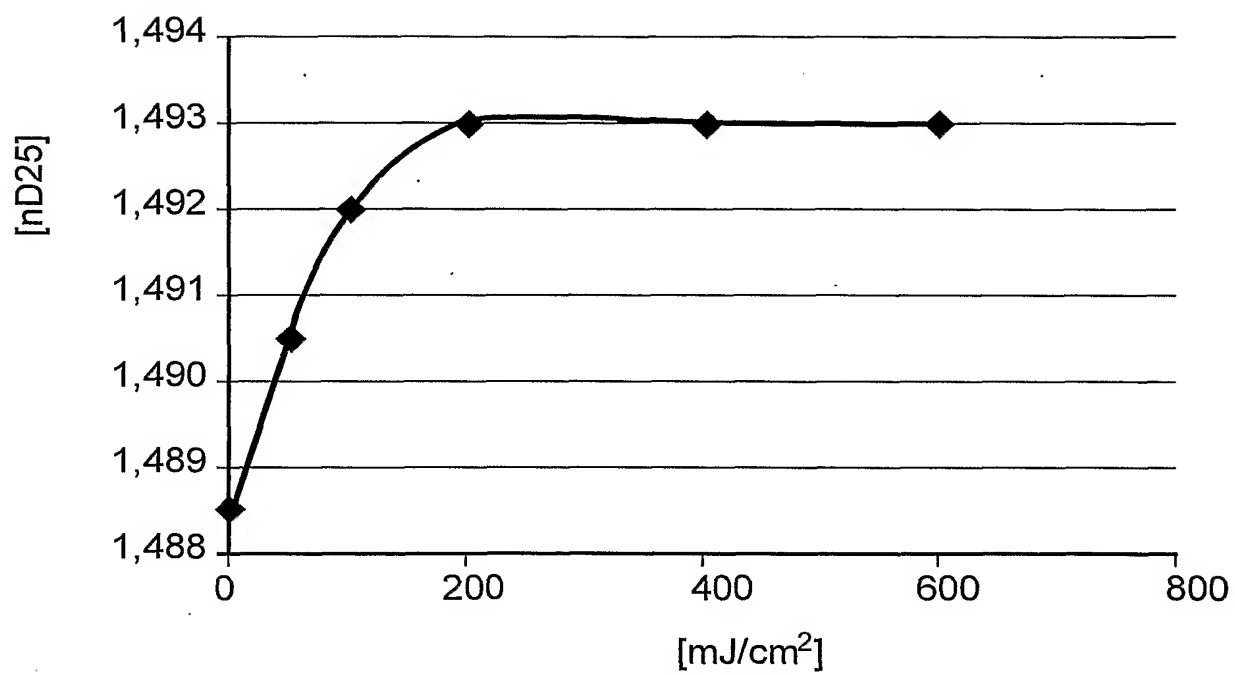


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l onal Application No

PCT/EP 01/05055

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G11B7/00 G03C1/73 G03F7/00 G01N21/63 C09J133/06  
 C09J7/02 C08J3/24 C08F2/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J G01N G03F G03C G11B C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 904 853 A (BASF AG) 31 March 1999 (1999-03-31) page 2, line 32 -page 3, line 54 page 3, line 24 - line 31 claims 1-7; examples 1-4 ---	1-6,9,11
X	WO 96 42036 A (YARIV AMNON ;CALIFORNIA INST OF TECHN (US); KEWITSCH ANTHONY S (US) 27 December 1996 (1996-12-27) page 20, line 24 -page 23, line 37 claims 29-39,41,42 ---	1,3
X	US 5 955 002 A (NECKERS DOUGLAS C ET AL) 21 September 1999 (1999-09-21) column 5, line 42 - line 57 column 8, line 27 - line 41 claims 1,11; examples 1,2,4,5 ---	1,7,12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2001

Date of mailing of the international search report

21/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05055

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18 May 1982 (1982-05-18) column 1, line 21 -column 2, line 48 examples 1C-7C, 1-22 ---	1, 12-14
A	EP 0 720 015 A (AVERY DENNISON CORP ; DOW CORNING (US)) 3 July 1996 (1996-07-03) claims 1, 5; examples 1-5 ---	7, 8
A	US 4 651 011 A (ORS JOSE A ET AL) 17 March 1987 (1987-03-17) column 4, line 15 -column 5, line 18 column 5, line 63 -column 6, line 3 claims 1, 2, 4 -----	1, 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05055

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0904853	A	31-03-1999	DE 19743014 A	01-04-1999
			JP 11189664 A	13-07-1999
			US 6242504 B	05-06-2001
WO 9642036	A	27-12-1996	NONE	
US 5955002	A	21-09-1999	NONE	
US 4330590	A	18-05-1982	AU 541219 B	20-12-1984
			AU 6922781 A	31-08-1981
			BR 8106438 A	29-12-1981
			CA 1157998 A	29-11-1983
			DE 3105343 A	10-12-1981
			DE 3169633 D	09-05-1985
			EP 0045802 A	17-02-1982
			ES 499310 D	16-05-1982
			ES 8204754 A	16-08-1982
			IT 1142313 B	08-10-1986
			JP 3072664 B	19-11-1991
			JP 57500106 T	21-01-1982
			KR 8401929 B	25-10-1984
			WO 8102262 A	20-08-1981
			US 4391687 A	05-07-1983
			ZA 8100989 A	31-03-1982
EP 0720015	A	03-07-1996	US 5556663 A	17-09-1996
			FI 956290 A	01-07-1996
			JP 9075838 A	25-03-1997
US 4651011	A	17-03-1987	CA 1269862 A	05-06-1990
			CN 86103711 A, B	13-05-1987
			DE 3678114 D	18-04-1991
			EP 0225917 A	24-06-1987
			JP 6010655 B	09-02-1994
			JP 62503120 T	10-12-1987
			KR 8904075 B	18-10-1989
			WO 8607456 A	18-12-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05055

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G11B7/00 G03C1/73 G03F7/00 G01N21/63 C09J133/06  
C09J7/02 C08J3/24 C08F2/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J G01N G03F G03C G11B C08J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 904 853 A (BASF AG) 31. März 1999 (1999-03-31) Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 54 Seite 3, Zeile 24 - Zeile 31 Ansprüche 1-7; Beispiele 1-4 ----	1-6,9,11
X	WO 96 42036 A (YARIV AMNON ;CALIFORNIA INST OF TECHN (US); KEWITSCH ANTHONY S (US) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 20, Zeile 24 -Seite 23, Zeile 37 Ansprüche 29-39,41,42 ----	1,3
X	US 5 955 002 A (NECKERS DOUGLAS C ET AL) 21. September 1999 (1999-09-21) Spalte 5, Zeile 42 - Zeile 57 Spalte 8, Zeile 27 - Zeile 41 Ansprüche 1,11; Beispiele 1,2,4,5 ----- -/-	1,7,12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, T

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18. Mai 1982 (1982-05-18) Spalte 1, Zeile 21 -Spalte 2, Zeile 48 Beispiele 1C-7C,1-22 ---	1,12-14
A	EP 0 720 015 A (AVERY DENNISON CORP ;DOW CORNING (US)) 3. Juli 1996 (1996-07-03) Ansprüche 1,5; Beispiele 1-5 ---	7,8
A	US 4 651 011 A (ORS JOSE A ET AL) 17. März 1987 (1987-03-17) Spalte 4, Zeile 15 -Spalte 5, Zeile 18 Spalte 5, Zeile 63 -Spalte 6, Zeile 3 Ansprüche 1,2,4 -----	1,7



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0904853	A	31-03-1999	DE	19743014 A	01-04-1999
			JP	11189664 A	13-07-1999
			US	6242504 B	05-06-2001
<hr/>					
WO 9642036	A	27-12-1996	KEINE		
<hr/>					
US 5955002	A	21-09-1999	KEINE		
<hr/>					
US 4330590	A	18-05-1982	AU	541219 B	20-12-1984
			AU	6922781 A	31-08-1981
			BR	8106438 A	29-12-1981
			CA	1157998 A	29-11-1983
			DE	3105343 A	10-12-1981
			DE	3169633 D	09-05-1985
			EP	0045802 A	17-02-1982
			ES	499310 D	16-05-1982
			ES	8204754 A	16-08-1982
			IT	1142313 B	08-10-1986
			JP	3072664 B	19-11-1991
			JP	57500106 T	21-01-1982
			KR	8401929 B	25-10-1984
			WO	8102262 A	20-08-1981
			US	4391687 A	05-07-1983
			ZA	8100989 A	31-03-1982
<hr/>					
EP 0720015	A	03-07-1996	US	5556663 A	17-09-1996
			FI	956290 A	01-07-1996
			JP	9075838 A	25-03-1997
<hr/>					
US 4651011	A	17-03-1987	CA	1269862 A	05-06-1990
			CN	86103711 A, B	13-05-1987
			DE	3678114 D	18-04-1991
			EP	0225917 A	24-06-1987
			JP	6010655 B	09-02-1994
			JP	62503120 T	10-12-1987
			KR	8904075 B	18-10-1989
			WO	8607456 A	18-12-1986
<hr/>					